

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:

Min-Chul SUH

Application No.: TO BE ASSIGNED

Group Art Unit: TO BE ASSIGNED

Filed: January 15, 2004

Examiner:

For: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE DRIVEN AT LOW VOLTAGE

**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIOR FOREIGN
APPLICATION IN ACCORDANCE
WITH THE REQUIREMENTS OF 37 C.F.R. § 1.55**

Commissioner for Patents
PO Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In accordance with the provisions of 37 C.F.R. § 1.55, the applicant(s) submit(s) herewith a certified copy of the following foreign application:

Korean Patent Application No(s). 2003-6617

Filed: February 3, 2003

It is respectfully requested that the applicant(s) be given the benefit of the foreign filing date(s) as evidenced by the certified papers attached hereto, in accordance with the requirements of 35 U.S.C. § 119.

Respectfully submitted,

STAAS & HALSEY LLP



Date: January 15, 2004

By: Michael D. Stein
Registration No. 37,240

1201 New York Ave, N.W., Suite 700
Washington, D.C. 20005
Telephone: (202) 434-1500
Facsimile: (202) 434-1501



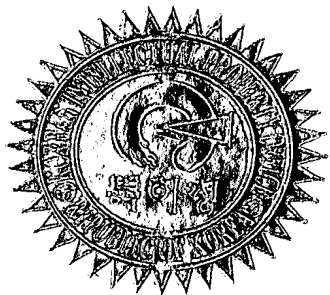
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원번호 : 10-2003-0006617
Application Number

출원년월일 : 2003년 02월 03일
Date of Application FEB 03, 2003

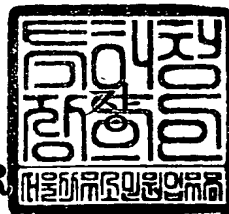
출원인 : 삼성에스디아이 주식회사
Applicant(s) SAMSUNG SDI CO., LTD.



2003 년 09 월 17 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】 특허출원서
【권리구분】 특허
【수신처】 특허청장
【제출일자】 2003.02.03
【발명의 명칭】 저전압에서 구동되는 유기 전계 발광 소자
【발명의 영문명칭】 ORGANIC ELECTROLUMINECENT DISPLAY DEVICE DRIVEN BY LOW VOLTAGE
【출원인】
【명칭】 삼성에스디아이 주식회사
【출원인코드】 1-1998-001805-8
【대리인】
【성명】 박상수
【대리인코드】 9-1998-000642-5
【포괄위임등록번호】 2000-055227-0
【발명자】
【성명의 국문표기】 서민철
【성명의 영문표기】 SUH,MIN CHUL
【주민등록번호】 700608-1066811
【우편번호】 463-510
【주소】 경기도 성남시 분당구 미금동 까치마을신원아파트 301동 802호
【국적】 KR
【심사청구】 청구
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 박상수 (인)
【수수료】
【기본출원료】 20 면 29,000 원
【가산출원료】 3 면 3,000 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 16 항 621,000 원
【합계】 653,000 원
【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 기판; 상기 기판 위에 화소 영역을 정의하는 제 1 전극; 상기 제 1 전극 위에 발광을 위한 다중 유기막층; 상기 다중 유기막층 위에 적층되어 있는 제 2 전극을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 다중 유기막층은 최소한 발광층, 정공 주입층 및/또는 정공 전달층을 포함하고 있으며, 상기 정공 주입층 및/또는 정공 전달층은 전자 끌개 물질을 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자를 제공함으로써 저전압에서 구동이 가능하며 수명이 향상된 유기 전계 발광 소자를 제공할 수 있다.

【대표도】

도 2

【색인어】

전자 주게, 전자 끌개, 유기 전계 발광 소자

【명세서】**【발명의 명칭】**

저전압에서 구동되는 유기 전계 발광 소자{ORGANIC ELECTROLUMINECENT DISPLAY DEVICE
DRIVEN BY LOW VOLTAGE}

【도면의 간단한 설명】

도 1a는 전기장에 의해 분자의 다이폴 모멘트가 변화되는 것을 보여주는 도면이고, 도 1b는 전자 주게와 전자 받게 사이에 전자의 주고받는 현상이 일어나는 전하 전달 콤플렉스를 형성하는 현상을 보여주는 도면이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자의 구동 수명을 나타내는 그래프이다.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<3> [산업상 이용분야]

<4> 본 발명은 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 저전압에서 구동될 수 있는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

<5> [종래 기술]

<6> 유기 EL(OELD: Organic Electroluminescent Display)은 형광성 또는 인광성 유기 화합물 박막에 전류를 흘려주면 전자와 정공이 유기 화합물층에서 결합하면서 빛이 발생하는 현상을 이용한 자발광형 디스플레이로 박형에 경량, 부품이 간소하고 공정이 간단한 이상적 구조를 지

니고 있으며 고화질에 광시야각을 확보하였으며 완벽한 동영상 구현과 고색순도 구현이 가능하며 저소비 전력, 저전압 구동으로 모바일에 적합한 전기적 특성을 지닌다는 장점이 있다.

<7> 이러한 유기 전계 발광 소자의 경우 구동 방식에 따라 패시브 구동과 액티브 구동 소자로 재료 및 구조에 따라 저분자 및 고분자 소자로 구분할 수 있다.

<8> 저분자 소자의 경우, 미국 특허 제4,356,429호, 4,539,507호, 4,720,432 및 4,769,292호에 언급된 것과 같이 애노드와 캐소드 전극 사이에 발광층을 기본적으로 두면서 발광층과 양극 사이에 홀 수송층, 그리고 발광층과 음극 사이에 전자 수송층을 두어 효율 및 수명 향상을 도모할 수 있다. 이러한 특허는 증착법에 의한 칼라 패터닝을 기본적으로 하고 있으며 패시브 및 액티브 타입에 공통적으로 적용될 수 있는 기술이다.

<9> 반면, 저분자와는 달리 초기 고분자의 경우, 미국 특허 제5,247,190호에 언급된 바와 같이 투명한 애노드와 메탈 캐소드 사이에 발광성 고분자가 도입된 샌드위치 형태의 구조로 시작을 하였으며 양쪽 전극의 일함수 값과 고분자의 HOMO 및 LUMO 값의 일치성이 좋지 않아 효율이나 수명이 매우 좋지 않은 단점이 발생되고 있다. 이에 대하여 음극 쪽에는 고분자의 LUMO 값과 비슷한 일함수 값을 갖는 음극용 금속을 도입함으로써 많은 개선을 보았다. 애노드 쪽에서는 투명한 전극이라는 제한 사항이 있으므로 ITO 이외의 물질을 도입하기가 어렵다.

<10> 이렇게 고분자 유기 EL을 이용한 풀칼라 PLED 소자의 제조시 보통 고분자 물질이 갖는 전자 수송 및 홀수송 등의 역할을 동시에 수행 가능하다는 장점으로 인해 보통 양극과 음극 사이에 고분자층을 단층으로 채용하는 구조가 일반적이나 미국 특허 제5,807,627호에서는 제1 전하 캐리어 주입층, 두 층의 반도체 컨จู게이트된 폴리머, 제2 전하 캐리어 주입층을 채용하는 4층의 구조를 채택하고 있다.

- <11> 이는 전자 수송 및 홀 수송 등의 역할이 수월하지 않은 폴리머의 특성상 전하 캐리어 주입층을 추가하여 소자의 효율을 높이기 위함이다. 그리고, 다층의 구조를 채용하는 PPV 계열의 폴리머를 채용함으로써 인하여 두 개의 층을 구성하는 경우 아래층이 녹지 않도록 특성이 다른 폴리머를 채용하여야 하는 제한점이 있고, 제반 공정을 스핀-코팅법으로 진행함으로써 발광층의 패터닝이 불가능하여 모노 칼라만 구현하게 된다.
- <12> 결국, 고분자 소자에서도 전통적인 장점으로 부각되었던 단순 구조를 벗어나, 효율이나 소자 안정성을 높여주기 위한 작업의 필요성이 대두되고 있으며, 이에 따라 고분자 소자도 저분자 소자와 마찬가지로 전하 캐리어들의 주입이나 이동을 도와주는 보조층의 첨가를 요구하고 있다.
- <13> 저분자 유기 EL 디바이스의 경우에는 진공 증착에 의하여 각 층을 도입할 수 있다. 그러나, 고분자 유기 EL 디바이스의 경우에는 스핀 코팅 공정을 이용하므로 다양한 유기물층을 도입하는데 제약이 따르며 따라서 일반적으로 양극 및 음극 전극, 정공 주입층, 발광층의 단순 구조로 구성된다.
- <14> 하지만, 고분자 유기 EL 소자는 이러한 단일층 구조로 인해 발광층 아래와 위에 별도의 정공 수송층이나 전자 수송층 없이 소자를 만들고 있으므로 애노드 물질로 사용되는 인듐이나 주석의 발광층 내부로의 확산 또는 산성의 특성을 갖는 정공 주입층 사용에 따른 발광층 변성 문제 등이 발생할 수 있고, 캐소드 물질의 증착시에도 캐소드 금속이 발광층 내부로 확산이 되는 문제가 생길 수 있어 소자의 안정성이 상당히 떨어지는 부작용이 발생되고 있다.
- <15> 이러한 문제를 해결하기 위하여 취할 수 있는 방법 중 하나는 발광층의 윗층과 아래층에 정공 억제층(또는 전자 수송층)이나 정공 수송층을 두껍게 형성하여 줌으로써 확산을 막아주는 방법이 있다. 하지만, 정공 수송층, 정공 억제층, 전자 수송층들 중에는 자체적으로 발광

을 하는 물질들이 많고, 자체적으로 발광하지 않더라도 발광층과의 계면에서 엑시플렉스(exciplex)를 형성하여 발광층으로부터 나오는 빛의 파장을 변화시키는 문제가 발생할 수 있다. 또한, 이러한 물질들을 발광층의 상부와 하부에 두껍게 형성하여 줌으로써 구동 전압이 상당히 상승하는 문제도 발생할 수 있다.

<16> 한편, 기존의 도핑에 관한 특허는 주로 발광성 호스트 물질에 발광성 도판트를 섞어주는 등의 방법을 이용한 에너지 전달(energy transfer)의 개념(Kodak사, 미국 특허 제4,769,292호)이나 단순히 정공 수송층이나 발광층에 LUMO가 낮은 물질을 섞어 주어 전자의 트랩을 막아주는 개념(Sanyo, 미국 특허 제5,601,903호)과 관계가 있었으나, 발광과 상이한 비방사성 공정(Nonradiative process)을 촉진하여 구동 전압 감소와 빛의 소광 원리로 섞어준 개념은 나와 있지 않았다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<17> 본 발명은 위에서 설명한 바와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은 구동 전압을 낮추고 소비 전력도 개선하여 소광 효과를 가질 수 있는 저전압에서 구동될 수 있는 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<18> 본 발명은 상기한 목적을 달성하기 위하여,
 <19> 기관;
 <20> 상기 기관 위에 화소 영역을 정의하는 제 1 전극;
 <21> 상기 제 1 전극 위에 다중 유기막층;

- <22> 상기 다중 유기막층 위에 적층되어 있는 제 2 전극을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 있어서,
- <23> 상기 다중 유기막층은 최소한 발광층, 정공 주입층 및/또는 정공 전달층을 포함하고 있으며, 상기 정공 주입층 및/또는 정공 전달층은 전자 끌게(electron acceptor) 물질을 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.
- <24> 기판;
- <25> 상기 기판 위에 화소 영역을 정의하는 제 1 전극;
- <26> 상기 제 1 전극 위에 발광을 위한 다중 유기막층;
- <27> 상기 다중 유기막층 위에 적층되어 있는 제 2 전극을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 있어서,
- <28> 상기 다중 유기막층은 최소한 발광층과 정공 억제층, 전자주입층 및/또는 전자 전달층을 포함하고 있으며, 상기 정공 억제층, 전자주입층 및/또는 전자 전달층은 전자 주게(electron donor) 물질을 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.
- <29> 이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.
- <30> 본 발명에서는 정공 주입층(또는 정공 수송층)과 정공 억제층(또는 전자 수송층)에 각각 전자의 수송을 저해하지 않으면서도 전기장에서 쉽게 이온화할 수 있는 전자 끌게(electron acceptor) 물질과 전자 주게(electron donor) 물질을 첨가하여 정공 수송층과 정공 억제층(또는 전자 수송층) 안에서 일어날 수 있는 발광 프로세스를 억제하여 소광(luminance quenching) 효과를 줌과 동시에 전기장 하에서 분극이 쉽게 일어나 전기장의 존재 하에서 전하들의 해리

(dissociation)를 유발함으로써 구동 전압 상승을 억제하거나 감소시키는 효과를 보이는 일련의 물질을 소개한다.

- <31> 도 1a는 전기장에 의해 분자의 다이폴 모멘트가 변화되는 것을 보여주는 도면이고, 도 1b는 전자 주게와 전자 끌게 사이에 전자의 주고받는 현상이 일어나는 전하 전달 콤플렉스를 형성하는 현상을 보여주는 도면이다.
- <32> 그림 1a에서 볼 수 있듯이, 전기장이 걸리는 경우 분자의 다이폴 모멘트(dipole moment)가 극대화될 수 있으며, 도 1b에서 볼 수 있듯이 이러한 다이폴 모멘트(dipole moment)의 발생시 전자 주게와 전자 끌게 사이에서 전자를 주고받는 현상이 일어나는 전하 전달 콤플렉스 형성(charge transfer complex formation) 현상이 발생할 수 있다.
- <33> 본 발명에서는 이러한 원리를 이용하여, 특히, 정공 주입층 및/또는 정공 수송층(주로 전자 주게의 형태를 취함)에 전자 끌게를 섞어 줄 경우 발광층에서의 전자 축적(accumulation) 방지 효과까지 유발하여 수명이 100 %까지 증가되었다.
- <34> 본 발명에서 제시하는 구조는 유기 전계 발광 소자의 구조 중 애노드 위쪽의 구조이고 애노드 아래쪽은 TFT를 포함하는 능동 구동 소자이든지 TFT를 포함하고 있지 않은 구조이든지 상관없이 각 픽셀 영역이 절연층 등으로 구분되고 고분자 발광층을 사용하는 소자에 적용된다.
- <35> 본 발명의 일실시예에 따른 유기 전계 발광 소자는 먼저, 폴리 실리콘과 같은 반도체 기판에 화소 영역을 정의하는 제 1 전극이 형성되어 있다. 그리고, 상기 제 1 전극 상에 최소한 발광층 및 정공 주입층 및/또는 정공 전달층을 포함하고 있는 1층 이상의 다중 유기막층이 형성되어 있다. 이 다중 유기막층은 발광층의 패터닝과 상관없이 공통층으로 사용될 수 있는 층

으로 상기 정공 주입층 및/또는 정공 전달층은 전자 끌게 물질을 포함하고 있다. 이에 따라 소광 효과와 소자 안정성을 증과 동시에 구동 전압 상승을 억제하거나 감소시키는 효과를 보이게 된다.

<36> 상기 전자 끌게(electron acceptor) 물질은 나이트로 그룹(nitro group)을 함유하거나, 시아노 그룹(cyano group)을 함유한 방향족, 올레핀계, 페릴렌계, 헤테로고리화합물, 또는 이러한 기본 구조들이 연결된 전자 받게 물질인 2,4,7-트리나이트로플루오렌은 (2,4,7-trinitrofluorenone), 4-나이트로아닐린(4-nitroaniline), 2,4-디나이트로아닐린 (2,4-dinitroaniline), 5-나이트로안트라닐로니트릴(5-nitroanthranilonitrile), 2,4-디나이트로디페닐아민(2,4-dinitrophenylamine), 1,5-디나이트로나프탈렌(1,5-dinitronaphthalene), 4-나이트로비페닐(4-nitrobiphenyl), 9,10-디시아노안트라센(9,10-dicyanoanthracene) 및 3,5-디나이트로벤조니트릴(3,5-dinitrobenzonitrile), N,N'-비스(2,5-디-t-부틸페닐)-3,4,9,10-페릴렌디카르복시이미드(N,N'-bis(2,5-di-t-butylphenyl)-3,4,9,10-perylenedicarboxyimide)로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 1종 이상의 물질을 사용한다.

<37> 상기 전자 끌게 물질은 전체 정공 주입층 및/또는 정공 전달층의 무게 대비 0.01 내지 10 %를 사용하는 것이 바람직하다.

<38> 상기 정공 주입층 및/또는 정공 전달층은 공증착과 스핀-코팅이라는 두 가지 방법으로 박막 형성이 가능하다.

<39> 먼저, 발광층을 증착공정에 의해 형성하는 경우 나머지 층은 일반적인 저분자 증착 공정과 동일하지만 정공 주입층이나 정공 수송층을 증착하는 동안 전자 끌게 물질을 공증착하여 한 층 이상을 형성해 준다.

- <40> 또한, 발광층을 형성한 후 HBL, ETL, HBL+ETL의 한층 이상을 형성하는 동안 전자 주게 물질을 공증착하여 한층 이상을 더 형성해 줄 수도 있다. 이 경우, 발광층의 하층부나 상층부 중 어느 한 부분만을 도핑하여 주는 방법도 가능하다.
- <41> 레이저 열전사 방법(LITI; Laser Induced Thermal Image)을 통해 발광층을 형성하는 경우에는 애노드 층에 정공 주입이나 정공 수송 능력이 있는 물질에 전자 끌게 물질을 혼합하여 만든 용액을 스핀 코팅하여 형성하고 따로 준비된 도너 필름에 고분자 발광층(LEP)을 형성한 뒤 레이저를 이용하여 전사한다.
- <42> 이때, 전자 HBL, ETL, HBL+ETL 층을 더 형성하여 주고자 할 때에는 고분자 발광층까지 형성된 기판을 증착 챔버로 옮기고, HBL, ETL, HBL+ETL의 한층 이상을 형성하는 동안 전자 주게 물질과 공증착하여 한층 이상을 형성해 줄 수도 있다. 이 경우, 발광층의 하층부나 상층부 중 어느 한 부분만을 도핑하여 주는 방법도 가능하다.
- <43> 또한, 정공 주입층 및/또는 정공 전달층이 증착되는 두께는 1 내지 4,000 Å이 바람직하며, 상기 발광층으로는 고분자 물질이든 저분자 물질이든 통상 사용하는 발광 물질을 사용할 수 있다.
- <44> 다중 유기막층을 형성한 후 그 위에 제 2 전극을 형성하여 봉지함으로써 유기 전계 발광 소자를 제작한다.
- <45> 한편, 본 발명의 또 다른 실시예에서는 상기 다중 유기막층이 최소한 발광층과 정공 억제층 및/또는 전자 전달층을 포함하고 있으며, 상기 정공 억제층 및/또는 전자 전달층은 전자 주게(electron donor) 물질을 포함하고 있다. 이 실시예에서는 먼저, 화소 영역을 정의하는

제 1 전극 위에 발광층을 먼저 형성한다. 그리고, 상기 발광층 위에 기판 전면에서 걸쳐 정공 억제층 및/또는 전자 전자 전달층을 형성한다.

<46> 상기 정공 억제층 및/또는 전자 전달층에 전자 주개(electron donor) 물질이 포함되게 된다.

<47> 상기 전자 주개 물질은 수소, 알킬기, 페닐기, NR_2 기, OR기 및 SiR_3 기를 포함하고 방향족, 올레핀계, 알렌계, 티오펜이나 풀발렌과 같은 헥테로 고리를 포함한 화합물 또는 이러한 기본 구조들이 연결된 전자 주개 물질인 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(poly(3,4-ethylene-dioxythiophene), 테트라페닐에틸렌(tetraphenylethylene), 아줄렌(azulene), 1,2,3,4-테트라페닐-1,3-시클로펜타디엔(1,2,3,4-tetraphenyl-1,3-cyclopentadiene), 비스(에틸렌디티오)테트라티아풀발렌(bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene) 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 1종 이상의 물질을 사용한다.

<48> 한편, 상기 정공 억제층 및/또는 전자 전달층은 1 내지 4,000 Å의 두께로 형성하며, 공증착과 스핀-코팅이라는 두 가지 방법으로 박막 형성이 가능하다.

<49> 먼저, 발광층을 증착 공정으로 증착한 경우 나머지 층은 일반적인 저분자 증착 공정과 동일하며 HBL, ETL, HBL+ETL의 한층 이상을 형성하는 동안 전자 주개 물질을 공증착하여 한층 이상을 형성해 준다. 이 경우, 발광층의 하층부나 상층부 중 어느 한 부분만을 도핑하여 주는 방법도 가능하다.

<50> 레이저 열전사 방법(LITI; Laser Induced Thermal Image)을 통해 발광층을 형성하는 경우에는 애노드 층에 정공 주입이나 정공 수송 능력이 있는 물질에 전자 받게 물질을 혼합하여

만든 용액을 더 포함할 수 있고 이러한 용액을 스핀 코팅하여 유기층을 형성하고 따로 준비된 도너 필름에 고분자 발광층(LEP)을 형성한 뒤 레이저를 이용하여 전사한다.

- <51> 고분자 발광층까지 형성된 기판은 증착 챔버에 옮겨지고, HBL, ETL, HBL+ETL의 한층 이상을 형성하는 동안 전자 주게 물질과 공증착하여 한층 이상을 형성해 준다. 이 경우, 발광층의 하층부나 상층부 중 어느 한 부분만을 도핑하여 주는 방법도 가능하다.
- <52> 이러한 공정에 의하여 형성된 저분자 소자나 고분자 소자는 도핑되지 않은 소자에 비해 낮은 구동 전압을 보이고 색좌표나 안정성이 개선된 결과를 보여준다.
- <53> 일반 고분자 유기 EL 디바이스의 구조에 비하여 본 발명의 유기 EL 디바이스는 패터닝된 R, G, B 발광층 바로 밑에 정공 수송을 도와주는 층을 순수하게 갖고 있거나 전자 끌게인 도판트를 포함할 수 있으며, 발광층의 바로 위에 정공 수송을 억제하는 층(HBL)을 순수하게 갖고 있거나 전자 주게인 도판트를 포함할 수 있다.
- <54> 또한, 이 층 윗쪽에는 전자 수송을 향상시켜 줄 수 있는 화합물 층(ETL)을 순수하게 포함하고 있거나 전자 주게를 함께 함유할 수 있다.
- <55> 한편, 본 발명에 의한 소자 제작 공정은 다음과 같다.
- <56> 고분자 유기 전계 발광 소자의 경우 이소프로필알코올(IPA)과 아세톤에서 세정 후 UV/O₃ 처리를 하여 ITO 기판을 준비한다. 고분자 유기 EL의 경우에는 ITO 기판 위에 정공 주입층으로 사용되는 PEDOT 또는 PANI를 수백 Å의 두께로 코팅하고 200 °C에서 5분 동안 열처리한 후, 캐소드 콘택 부분을 닦아낸다. HTL 재료를 전자 끌게 재료와 블렌딩하여 HIL 층위에 수백 Å의 두께로 코팅하고 200 °C에서 5분 동안 열처리한 후, 캐소드 콘택 부분을 한번 더 닦아낸다. 이 위에 레이저 열전사법(LITI)을 사용하여 R,G,B 재료를 패터닝한다.

- <57> 패터닝이 끝난 후 발광층 위에 공통층으로써 HBL/ETL/캐소드의 순서로 증착하거나 HBL/캐소드 또는 ETL/캐소드의 순서로 증착한다. 이때 HBL 또는 ETL 층의 증착시 어떤 한 층 사이에 전자 주게 물질을 공증착해 줄 수 있다.
- <58> 저분자 유기 전계 발광 소자의 경우에는 같은 세정 방법을 거친 기판을 증착 챔버에 로딩한 후 ITO 기판 위에 정공 주입층을 수백 Å의 두께로 증착한다. 이때 전자 끌게 물질을 공증착할 수 있다. 이 위에 HTL 층을 순수하게 증착하거나 마찬가지로 전자끌게 물질과 공증착해 준다. R,G,B 물질을 증착하고 ETL/캐소드 전극의 순서로 증착한다. 이때 HBL 또는 ETL 층의 증착시 어떤 한 층 이상에 전자 주게 물질을 공증착해 준다. 경우에 따라서는 발광층 증착 전 프로세스를 고분자 유기 EL과 동일하게 제작해 줄 수 있다.
- <59> 캐소드 전극 형성까지 끝난 소자는 봉지하여 안정한 유기 EL 디바이스로 제작해 준다.
- <60> 디바이스의 특성을 비교하면 적색 저분자(인광 물질)의 경우 디바이스의 전원 효율은 HTL의 도핑에 의하여 30 % 가량 증가하였으며 디바이스의 수명은 160 시간에서 320시간 정도로 약 2배정도 증가하였다.
- <61> 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 다만, 하기하는 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 본 발명이 하기하는 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- <62> 실시예 1 내지 10
- <63> 실시예 1 내지 10에서는 HTL 재료에 p-도핑을 하여 얻은 구동 전압과 전원 효율, 수명결과를 보여주고 있다. 이때 사용한 발광층은 저분자 적색 재료이다.

- <64> 기판 위에 패터닝된 ITO 기판을 세정한 후 15분 동안 UV-O³ 처리를 한 뒤 정공 주입층 (HIL, BAYEER사, PEDOT/PSS)을 적당한 스핀 속도의 조건에서 0, 60, 80, 120 nm의 두께로 코팅하였다. 코팅이 된 기판의 캐소드 콘택 부분의 HIL을 벗겨내고, HIL까지 코팅된 테스트 셀들을 글로브 박스 안으로 옮겨 200 °C 온도에서 5분간 건조하였다.
- <65> 충분히 식힌 뒤, HTL(BFE, Dow Chemical사)을 적당한 스핀 코팅 속도의 조건에서 스핀 코팅하여 20, 80, 140, 200 nm의 두께로 입혀 주고, 다시 한 번 200 °C에서 5분간 건조하였다. 이때 HTL에는 2,4-디나이트로아닐린을 1, 3, 5 질량%의 농도로 섞어주어 사용하였다. 발광층으로는 적색 저분자(R7:CBP:UDC사)를 사용하였으며 적색 저분자(R7:CBP:UDC사)는 증착기를 이용해 22 nm의 두께로 형성해 주었다. 이 위에 BAlq(5 nm), Alq3(20 nm)/LiF(8 nm)/Al(250 nm)의 순서로 증착을 하고 흡습제와 유리 커버를 이용해 봉지를 하였다.
- <66> 표 1의 실시예 8에서 볼 수 있듯이 완전 이온성 재료인 PEDOT 없이 HTL(5 % p-도핑)을 80 nm 정도 갖고 있는 소자의 구동 전압은 비교예에 나와 있는 구조(HIL 포함, non-도핑)보다도 구동 전압이 낮고 전원 효율은 조금 떨어지지만 예상 반감수명은 도 2에서 알 수 있는 바와 같이 2배 가까이 높음을 알 수 있다.

<67> 【표 1】

소자 구조: ITO/HIL(x nm)/HTL(y nm)/R7:CBP(8 %, 22 nm)/BALq(5 nm)/Alq(20 nm)/LiF(8 nm)/Al(250 nm)

	HIL 두께	HTL 두께	도핑 비율	HIL + HTL	V at 300 nits	전원 효율 at 300 nits	15 시간 후의 Rel 휘도
1	1200	2000	1	2200	10.1	1.76	57
2	1200	800	5	2000	6	2.43	58
3	0	2000	1	2000	8.4	1.62	80
4	0	800	1	800	5.9	2.7	84
5	600	1400	3	2000	6.7	2.3	71
6	600	1400	3	2000	6.6	2.43	71
7	1200	2000	5	2200	7.7	2.25	52
8	0	800	5	800	5.6	2.8	87
9	0	2000	5	2000	7.8	1.78	78
10	1200	800	1	2000	5.9	2.37	64
비교예	600	200	0	800	6.04	3.39	64

【발명의 효과】

<68> 이상 설명한 바와 같이, 본 발명에서는 정공 주입층 (또는 정공 수송층)과 정공 억제층(또는 전자수송층)을 두겹게 형성해 줌으로써 공정 능력이 향상되면서도 전압상승을 억제하여 EL 특성의 저하를 막으며, 정공 수송층과 정공 억제층(또는 전자수송층)에 서로 반대의 특성을 갖는 물질을 도핑함으로써 정공과 전자들의 집적(accumulation)을 막고 이에 따른 안정성의 향상을 가져오며, 고분자 EL 물질과 다중층 구조의 장점만을 채용하고 단점을 보완하는 구조를 채택하며, 유기 용해성 정공 수송층에 전자 끌개(acceptor)를 도핑하였을 경우 도핑을 하지 않으며 동일한 구조를 가지는 유기 EL 디바이스에 비해 전원 효율이 30 %까지 증가하고, 유기 용해성 정공 수송층에 전자 끌개(acceptor)를 도핑하였을 경우 도핑을 하지 않으며 동일한 구조를 가지는 유기 EL 디바이스에 비해 수명은 2배까지 증가하게 된다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

기관;

상기 기관 위에 화소 영역을 정의하는 제 1 전극;

상기 제 1 전극 위에 발광을 위한 다중 유기막층;

상기 다중 유기막층 위에 적층되어 있는 제 2 전극을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 있어서,

상기 다중 유기막층은 최소한 발광층과 정공 주입층 및/또는 정공 전달층을 포함하고 있으며, 상기 정공 주입층 및/또는 정공 전달층은 전자 끌개(electron acceptor) 물질을 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

【청구항 2】

제 1항에 있어서,

상기 전자 끌개 물질은 니트로 그룹(nitro group)을 포함하고 있거나, 시아노 그룹을 함유한 방향족계, 올레핀계, 페릴렌계, 헤테로고리화합물, 또는 2,4,7-트리나이트로플루오렌논(2,4,7-trinitrofluorenone), 4-나이트로아닐린(4-nitroaniline), 2,4-디나이트로아닐린(2,4-dinitroaniline), 5-나이트로안트라닐로니트릴(5-nitroanthranilonitrile), 2,4-디나이트로디페닐아민(2,4-dinitrophenylamine), 1,5-디나이트로나프탈렌(1,5-dinitronaphthalene), 4-나이트로비페닐(4-nitrobiphenyl), 9,10-디시아노안트라센(9,10-dicyanoanthracene), 3,5-디나이트로벤조니트릴(3,5-dinitrobenzonitrile), N,N'-비스(2,5-디-t-부틸페닐)-3,4,9,10-페릴렌

디카르복시이미드(N,N'-bis(di-t-butylphenyl)-3,4,9,10-perylenedicarboxyimide))로 이루어진 군에서 선택되는 1종의 물질인 유기 전계 발광 소자.

【청구항 3】

제 1항에 있어서,

상기 전자 끌개 물질은 전체 정공 주입층 및/또는 정공 수송층의 무게 대비 0.01 % - 10 %를 사용하는 것인 유기 전계 발광 소자.

【청구항 4】

제 1항에 있어서,

상기 다중 유기막층은 정공 억제층, 전자전달층 및/또는 전자 수송층 중 하나 이상을 더욱 포함하는 것인 유기 전계 발광 소자.

【청구항 5】

제 1항에 있어서,

상기 정공 주입층 및/또는 정공 수송층의 두께는 1 내지 4,000 Å인 유기 전계 발광 소자.

【청구항 6】

제 4항에 있어서,

상기 정공 억제층, 전자 전달층 및/또는 전자 수송층은 전자 주개(electron donor) 물질을 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

【청구항 7】

제 6항에 있어서,

상기 전자 주개 물질은 수소, 알킬기, 페닐기, NR_2 기, OR기 및 SiR_3 기를 포함하고 방향족, 올레핀계, 알렌계, 티오펜이나 풀발렌과 같은 헥테로 고리를 포함한 화합물 또는 이러한 기본 구조들이 연결된 전자 주개 물질인 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(poly(3,4-ethylene-dioxythiophene), 테트라페닐에틸렌(tetraphenylethylene), 아줄렌(azulene), 1,2,3,4-테트라페닐-1,3-시클로펜타디엔(1,2,3,4-tetraphenyl-1,3-cyclopentadiene), 비스(에틸렌디티오)테트라티아풀발렌(bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종의 물질인 유기 전계 발광 소자.

【청구항 8】

제 6항에 있어서,

상기 전자 주개 물질은 전체 정공 억제층, 전자 전달층 및/또는 전자 수송층의 무게 대비 0.01 내지 50 %를 사용하는 것인 유기 전계 발광 소자.

【청구항 9】

제 6항에 있어서,

상기 정공 억제층, 전자 전달층 및/또는 전자 수송층은 스핀 코팅법, 전면 증착 또는 공 증착법 중 어느 하나로 형성되는 것인 유기 전계 발광 소자.

【청구항 10】

제 6항에 있어서,

상기 정공 억제층 및/또는 전자 전달층의 두께는 1 내지 4,000 Å인 유기 전계 발광 소자.

【청구항 11】

기판;

상기 기판 위에 화소 영역을 정의하는 제 1 전극;

상기 제 1 전극 위에 발광을 위한 다중 유기막층;

상기 다중 유기막층 위에 적층되어 있는 제 2 전극을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 있어서,

상기 다중 유기막층은 최소한 발광층과 정공 억제층, 전자주입층 및/또는 전자 전달층을 포함하고 있으며, 상기 정공 억제층, 전자주입층 및/또는 전자 전달층은 전자 주개(electron donor) 물질을 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

【청구항 12】

제 11항에 있어서,

상기 전자 주개 물질은 수소, 알킬기, 페닐기, NR_2 기, OR기 및 SiR_3 기를 포함하고 방향족, 올레핀계, 알렌계, 티오펜이나 풀발렌과 같은 헤테로 고리를 포함한 화합물 또는 이러한 기본 구조들이 연결된 전자 주개 물질인

폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(poly(3,4-ethylene-dioxythiophene), 테트라페닐에틸렌

(tetraphenylethylene), 아줄렌(azulene), 1,2,3,4-테트라페닐-1,3-시클로펜타디엔

(1,2,3,4-tetraphenyl-1,3-cyclopentadiene), 비스(에틸렌디티오)테트라티아풀발렌

(bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종의 물질인 유기 전계 발광 소자.

【청구항 13】

제 11항에 있어서,

상기 전자 주게 물질은 전체 무게 대비 0.01 내지 50 %를 사용하는 것인 유기 전계 발광 소자.

【청구항 14】

제 11항에 있어서,

상기 다중 유기막층은 정공 주입층 또는 정공 수송층을 더욱 포함하는 것인 유기 전계 발광 소자.

【청구항 15】

제 11항에 있어서,

상기 정공 억제층, 전자주입층 및/또는 전자 전달층은 스핀 코팅법, 전면 증착 또는 공 증착법 중 어느 하나로 형성되는 것인 유기 전계 발광 소자.

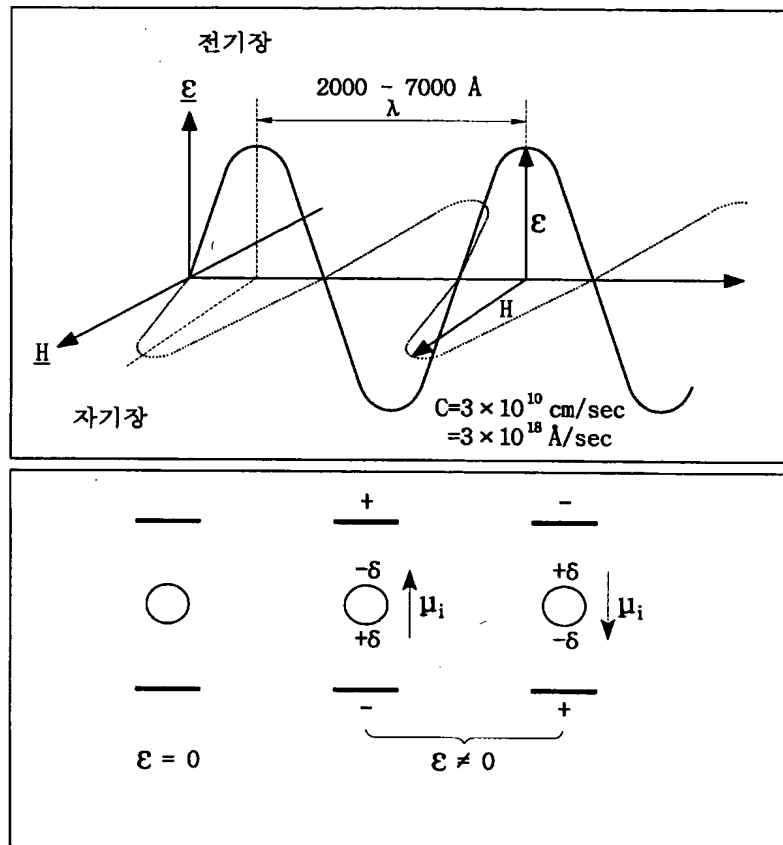
【청구항 16】

제 11항에 있어서,

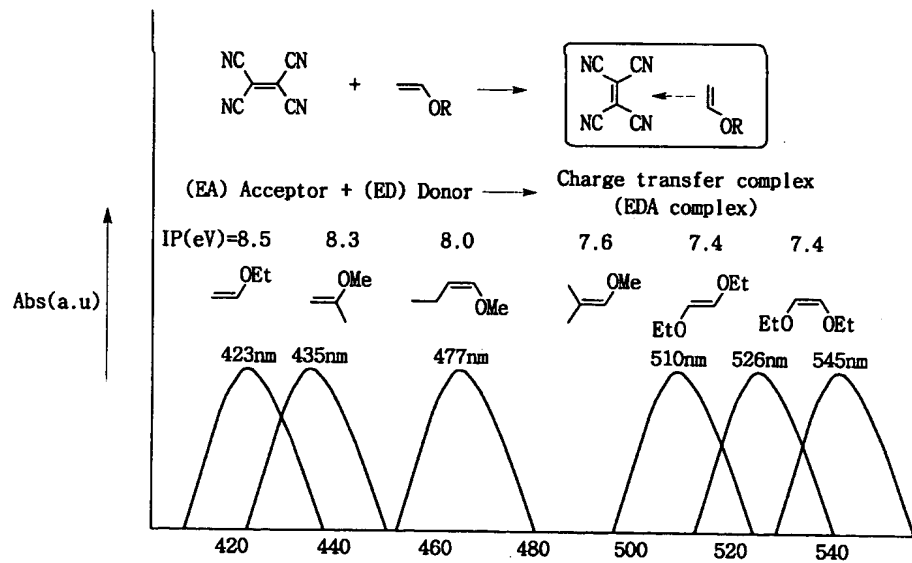
상기 정공 억제층, 전자주입층 및/또는 전자 전달층의 두께는 1 내지 4,000 Å인 유기 전계 발광 소자.

【도면】

【도 1a】



【도 1b】



【도 2】

